(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出職公開番号 特開2000-17145

(P2000-17145A)

(43)公開日 平成12年1月18日(2000.1.18)

(51) Int.CL.	識別記号	FI	テーマコード( <b>参考</b> )
C 0 8 L 61/06		COSL 61/06	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/55		C 0 8 K 5/55	

#### 審査請求 未請求 請求項の数6 〇L (全 6 頁)

(21)出職番号	特職平10-184487	(71)出版人 000002141
		住友ペークライト株式会社
(22)出顧日	平成10年6月30日(1998.6.30)	東京都品川区東品川2丁目5番8号
		(72)発明者 質 夢
		東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
		ベークライト株式会社内
		(72)発明者 線原 保
		東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
		ペークライト株式会社内
		Fターム(参考) 4J002 C0031 C0041 C0051 C0061
		EU186 EY017 EZ007 FD010

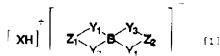
### (54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いた成形材料

## (57)【要約】

【課題】 硬化時間をより短縮できる熱硬化性樹脂組成物 およびこれを用いた成形材料を提供する。

【解决手段】 (a) パボラック型フェアール樹脂、 (b) ハキサメチレンテトラミン、(c) 一般式 [1] で表されるオニウムボレートを必須成分とする熱硬化性 樹脂組成物。

[(t1]



り 同一分子内の置換基字。、Y,かホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。Z, Z,は同ても異なっていてもよく Y, Y, Y, Y, は互いに同一ても異なっていてもxい。)

(2)

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)ノボラック型フェノール樹脂、

- (b) ヘキサメチレンテトラミン、及び(c)一般式
- [1]で表されるオニウムボレートを必須成分とする熱 硬化性粘脂组成物。

[{t]]

$$[XH]^{\frac{1}{2}} \begin{bmatrix} Z_1 \\ Y_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_4 \end{bmatrix} Z_2$$
 (1)

(ただし、式中、Xは複素環式含窒素化合物を表す。ま た。式中2、は芳香族。または環式脂肪族で、Y、 Y。 は1個のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してな る基であり、同一分子内の置換基Yi、Yiがホウ素原子 と結合してキレート構造を形成するものである。式中2 」は芳香族 または環式脂肪族で Y。 Yiは1価のブ ロトン供与性置換基がフロトンを放出してなる基であ り、同一分子内の置換基子。、Y。がホウ素原子と結合し でも異なっていてもよく、Y、Y、Y、Y、ditgに 同一でも異なっていてもよい。)

【請求項2】一般式[1]で表されるオニウムボレート の置換基 $Y_1 - Z_1 - Y_2$ 及び $Y_2 - Z_2 - Y_4$ が分子内にカ ルポキシル基を少なくとも2個有するカルボン酸がプロ トンを放出してなる基、分子内にカルボキシル基を少な くとも1個と水酸基を少なくとも1個有するカルボン酸 がプロトンを放出してなる基、または分子内に少なくと も2個の水酸基を有し、カルボキシル基を有さないフェ ノール化合物がプロトンを放出してなる基である論求項。30。ボレートを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物およびこ 1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】一般式〔1〕て表されるオニウムポレート において苦て書きれる複素環式含窒素化合物がシアサビ シクロアルケン類の中から選ばれる1種であることを特 数とする請求項1記載の熟硬化性樹脂組成物。

【請求項4】一般式〔1〕で表されるオニウムボレート においてXで表される複素環式含窒素化合物がイミダン ール類の中から選ばれる1種であることを特徴とする請 求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

においてXで表される複素環式含窒素化合物がヘキサメ 11 11 g 3 3 3 2 1 1 3 3

3位拇指辐咬性多数、心、心脏破炎人心处于铁柱。

(発明の詳細な説明)

[0001]

(発明の属する技術分野) 本発明は優れた硬化性を有す。 |数観小性複精後改物数、ひょれの印刷に気圧材料に関。 计分类 医二氏病 裁判 医氯甲酚 医甲醛二唑 熱したときに速やかに硬化し良好な成形性、及び高品質 の成形品を与えることができる熱硬化性樹脂に関するも のである。

## [0002]

【従来の技術】フェノール樹脂成形材料は耐熱性、耐久 性 電気的性能 機械的性能が優れているため 自動車 用部品、電子・電気用部品、機械用部品、また厨房用部 品など幅広く利用されている。これらの成形材料を成形 する際の成形時間は生産コストに大きな影響を及ぼす。 10、すなわら、硬化時間を現状と比較し短編すれば、生産ラ インのパイサイクル化を達成することができ、作業性が 向上し、生産コストを低くできるということである。従 来。フェノール樹脂成形材料の硬化時間を短縮するため に熱硬化性樹脂の組成物の縒々な改良がなされてきた。 プレンステッド酸を添加するという方法は硬化性向上の 一例であり、ある程度の硬化時間の短縮は達成できるも のの。さらなる硬化性の向上が必要とされている。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は優れた硬化性 てキレート構造を形成するものである。2、 2,は同一 20 を有する熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いた成形材 料に関するものである。さらに詳しくは本発明は、成形 時に加熱したときに速やかに硬化し良好な成形性。及び 高品質の成形品を与えることが可能である熱硬化性樹脂 組成物およびこれを用いた成形材料について鋭意検討を すすめた結果。本発明を完成するに至った。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は(a) フポラック型フェノール樹脂、(h)ヘキサメチレンテ トラミン、及び(c) ―般式 [ 1 ] で表されるオニウム れを用いた成形材料である。

## [15]

$$[XH]$$
  $Z_1 \stackrel{Y_1}{\swarrow} B \stackrel{Y_3}{\swarrow} Z_2$   $Z_2$ 

〈ただし、式中 Xは複素環式含窒素化合物を表す。ま た。式中じ,は芳香族。または環式脂肪族で、Y、Y。 【讀水項5】一般式[1]で表されるオニウムボレート 40 は1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してな る墓であり、同一分子内の置換基子。、Yzがホウ素原子 1. 機告が利力スト・コング にはずく

# 特置海星

- 60 - 99 年本の遺標基ト - 11 - 12 - 12 東原子を紹介す ミキレット構造を形成するものでする。 3 , (3),(46) でも異なっていてもよく。Y、Y、Y、Y、Yは互いに 同一でも異なっていてもよい。)

## · + + + · · · ·

年 中 (美麗、七樂) 前計 (1) ा स्वयंत्र ५ 形材料の成形時間を短縮するため、プレンステット酸等 の硬化促進効果を有する触媒を添加することは一般に行 われているが、さらなる硬化性の向上が必要とされてい る。本発明においてはこのような課題を解決するため、 硬化促進効果を有する触媒について鋭意検討した結果、 一般式[1]で表されるオニウムボレートを用いること により解決できた。

3

【0006】本発明で用いるノボラック型フェノール樹 脂(a)は、フェノール類とホルムアルデヒト類との反 応で得られる通常のノボラック型フェノール樹脂が用い。10、カルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族カルボン られる。該当するアボラック型フェノール樹脂のフェノ ール頼としては、フェノール、クレソール、キシレノー ル、ナフトール、レーキーブチルフェノール、ビスフェ アールA、レゾルシアールなどの1価ならびに多価フェ ノール類、及びそれらの置換体の1種。または2種以上: を例示することが出来る。一方、該当するホルムアルデ ヒド類としてはホルムアルデヒド、バラホルムアルテヒ 下などを例示することが出来る。また。本発明のノボラ ック型フェノール樹脂は芳香族炭化水素樹脂、ジメトキ した物を用いることができる。

【①007】本発明で用いるヘキサメチレンテトラミン (b) はノボラック型フェノール樹脂100重量部に対 してヘキサメチレンテトラミンを好ましくは7~30重 量部。より好ましくは12~20重量部配合する。7重 量部以下の場合は架橋密度が低くなり、30重量部以上 の場合は過剰のヘキサメチレンテトラミンが架橋反応を 阻害し架橋密度が低下し物性に悪影響を及ぼす。

【0008】本発明で用いるオニウムボレートは前記の 素化合物を表し、プロトンか付加してオニウムカチオン 【HX】+を形成する。このような化合物業の例として は、例えばシアサビジクロアルゲン類。 イミタワール 類。イミタソリシン類、オキサンン類、オキサソール。 額 ビロール類 チアソール額、ビリンン類、ビラシン 額 モルホリン類、ピリダジン類、ピリミジン類 ピラ ソール額、キノキサリン類・キナソリン額、フタロシン 額 キノリン類 プリン類 インダゾール額、イントー ル類。イントラジン類、フェナジン類。フェナルシン。 ペリジン類、ビベラシン類、ピロリンン類等の化合物を 大手 はってき しゅうき

138 (1**4** )  $0 \le \delta \le (\delta_0) \cdot (1 + \delta_0) \circ \mathcal{F} \# (0) \circ \mathsf{G}_1(4) \cdot 4$ ロー・シーデセン 1、ガーシアサビングは〔5、4) () ニアニウッチャン等が挙げられ、またイミタソール

 $(\Psi,\underline{\tau},\tau) = (\underline{\tau},\tau)_{1} + (-\tau,\Psi,\underline{\tau},\tau) = (\underline{\tau},\tau)_{2} + (-\tau,\tau)_{2}$ 9.3

- 4 メチルイミダゾール、2 - フェニルー 4 メチルイミ ダゾール、1ーベンジルイミダゾール 2ーシアノイミ ダソール等を挙げることができる。その他へキサメチレ ンテトラミンも有効である。

【0009】本発明の一般式[1]で置換基Y,-2,-Y 」およびY,− Z₂ − Y。を与えるブロトン供与体HY,−  $Z_1 - Y_2 H$ および $HY_2 - Z_2 - Y_3 H$ としては、カルボ ン酸やフェノール化合物。または多価アルコール類が含 まれる。これらのプロトン供与体の中でも特に分子内に 酸が、または分子内にカルボキシル基を少なくとも1個 と水酸基を少なくとも1個有する芳香族カルボン酸か、 または分子内に少なくとも2個の水酸基を有し、カルボ キシル基を有さないフェノール化合物が好ましく。また 2個の置換基Y、とY、およびY。とY。は、互いにそれそ れ隣接していることかさらに好ましい。分子内にカルボ キシル基を少なくとも2個有する芳香族カルボン酸の例 としてはフタル酸、1、8-ナフタル酸、2、3-ピリ シンジカルボン酸、トリメリト酸、ビロメリト酸・1, シバラキシレン、ジシクロベンタジエンなどで適宜変性「20」4、5,8-ナフタレンテトラカルボン酸等、分子内に カルボキシル基を少なくとも1個と水酸基を少なくとも 1個有する芳香族カルボン酸の例としてはサリチル酸、 3-ヒドロキシー2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシビフ ェニルー3-カルボン酸、4-ヒドロキシビフェニルー 3 - カルボン酸、2、2 - ビフェノールー4 - カルボン |酸等||また分子内に少なくとも2個の水酸基を有し、カ ルポキシル基を有さないフェノール化合物の例として、 は、カテコール、レソルシノール、2、3-シヒトロキ シナフタレン、2、21 ービフェノール等を挙げること ような一般式[1]で表される。式中Xは複素環式含窒 30 かてきる。上記化合物が一例として挙げられるが、もち ろんこれらに限定されるものではない。

【0010】本発明の請求項1~5記載の熱硬化性樹脂 |組成物において|| オニウムボレート(c)のアポラック 型フェアール樹脂(a)に対する配合量は、アポラック 型フェアール樹脂100重量部に対して0、01~20 重量部であることが望ましい。オニウムボレート(c) のフボラック型フェノール樹脂に対する配合量が20重 量部より大きくなると硬化性は優れるものの熱安定性が 低下し、成形不可能となる。一方、オニウムボレート 類、フェノチアンン類」ピロリン類、イントリン類」ピー40~(c)のニホテック型フェノール樹脂(8)に対する配 **合量かり、01重量部より小さくなると満足な速硬化性** 、副司(1) → 2) - 集食商 - 50 + 100 → 十

Committee of the Commit

1 1 医子来乳头畸化伤镰奇硷 人名巴 |用さわてにる云柱の酸糠媒を併用することもももらん。| 能である。

【0011】本発明の成形材料に用いる充填材としては 

特開2000-17145

6

ナ、水酸化アルミニウム ガラス、タルク、クレー、マイカ、炭酸カルシウム、カーボン等の無機質の粉末のもの、ガラス繊維、カーボン繊維などの無機質繊維が用いられ、これらの1種、または2種以上を用いることができる。これらの充填材は樹脂(ノボラック型フェノール樹脂+ヘキサメチレンテトラミン+オニウムボレート)100章量部に対して25~150重量部配合して用いられる。また。成形材料の製造方法としては、加熱ロール等フェノール樹脂成形材料に一般的に用いられる装置により、保練して製造する。

[0012]

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明す\*

\* るが 本発明はこれによって何ち限定されるものではない。

【0013】「実施例1」フボラック型フェフール樹脂(数平均分子量810)100章量部に対し、ヘキサメチレンテトラミンを16重量部添加し、硬化促進剤として化学式[2]で表されるDBU-BSAを8重量部加えて、充填材として木粉と熱硬化性樹脂硬化物粉末を配合し、加熱ロールにより促練して、熱硬化性樹脂成形材料を得た。この熱硬化性樹脂成形材料を下ランスファー成10 形によりテストビースを作成し、硬化特性を測定した。【化2】

DBU-BSA

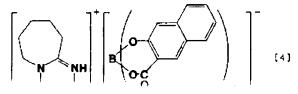
【0014】「実施例2」実施例1の硬化促進剤DBU-BSA、8重量部に替え、硬化促進剤として化学式 (3)で表されるDBU-BDHN、8、8重量部加えた 以外は、全て実施例1と同様にして熱硬化性樹脂成形材※ ※料を得、トランスファー成形によりテストピースを作成し、硬化特性を測定した。

【化3】

DBU-BDHN

【0015】「実施例3」実施例1の硬化促進剤DBU-BSA、8重量部に替え硬化促進剤として化字式[4]で表されるDBU-BHNA、9、8重量部加えた以外は全て実施例1と同様にして熱硬化性樹脂成形材料を ★

★得 トランスファー成形によりテストピースを作成し 硬化特性を制定した。 【化4】



【10016】 実施例4 実施例1の硬化促進部[12]した BSA 8重量部に替え硬化促進剤として化学式[3] できされる2M7・PSA 6 7重量部切えたい例は (13]を何また付き、 スペテナ性同時のモバ料には

トーン 500× 成形…まりといわし、次作成! 一類生特性を利定した。 【他の】

2 M Z - B S A

【0017】「実施例5」実施例1の硬化促進剤DBU -BSA、8重量部に替え硬化促進剤として化学式[6] 10 硬化特性を測定した。 で表されるHEXA-BSA、7.8重量部加えた以外 は全て実施例1と同様にして熱硬化性樹脂成形材料を \*\*

※ 得」トランスファー成形によりテストピースを作成し、

[化6]

【0018】「比較例1」ノボラック型フェノール樹脂 (数平均分子量810) 100重量部に対し、ヘキサメ チレンテトラミンを16重量部を加えて、充填材として 木粉と熱硬化性樹脂硬化物粉末を配合し、加熱ロールに より混練して、熱硬化性樹脂組成物を得た。この成形材 料をトランスファー成形によりテストピースを作成し、 硬化特性を測定した。

【0019】「比較例2」比較例1に サリチル酸5. 1重量部、ホウ酸1.1重量部を更に添加した以外は全 で比較例1と同様にして、熱硬化性樹脂組成物を得た。 30 度をバーコル硬度計935型を用いて測定した。 この成形材料をトランスファー成形によりテストビース を作成し、硬化特性を制定した。

【0020】「比較例3」比較例2のサリチル酸 ち. 1重量部に替え2、3=ンヒトロキンナフタレン=5. 9重量部とした以外は全て比較例2と同様にして熱硬化 性樹脂成形材料を得、トランスファー成形によりテスト ピースを作成し、硬化特性を創定した。

【0021】「比較例4」比較例2のサリチル酸 5.

1重量部に替え2-ヒドロキシナフトエ酸を6.9重量 部とした以外は全て比較例2と同様にして熱硬化性樹脂 成形材料を得、トランスファー成形によりテストビース を作成し、硬化特性を測定した。

【0022】各実施例および比較例により得られた成形 材料についての硬化特性は以下の方法により測定した。 【0023】(1)バーコル硬度:トランスファー成形 にて175℃で20秒後にテストピースを金型から取り 出し、取り出したあと10秒後のデストピース表面の硬

(2)曲げ強き:トランスファー成形にて175°Cで1 80秒間硬化させ、118 K 6911に準して常温 (250雰囲気下)。1200雰囲気下において測定し

【0024】実施例1~5及ひ比較例1~4で得られた 熱硬化性組成物の特性を表しに示す。

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
粗	ノボラック型フェノール樹脂	100	-	_	1	ļ
咸	ヘキサメチレンテトラミン	16	<b>←</b>	-	<b>+</b>	1
~	充填剂(木粉等)	100	<b>—</b>	-	1	1
重	DBU-BSA	8.0				
	DBU-BDHN		8.8			
湉	DBU-BHNA			9.8		
	2MZ-BSA		[		6.7	
	HEXA-BSA					7.8
	パーコル硬度	68	66	65	67	76
	曲げ強度(常温)(MPa)	102	98	100	105	110
性	曲げ強度(120℃) (MPa)	63	64	62	60	66

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
粗	ノボラック型フェノール樹脂	100	-	1	+
属	ヘキサメチレンテトラミン	16	<b>-</b>	<b>—</b>	1
~	充填剂(木粉等)	100	-	*-	+-
重	サリチル酸		5.1		
豊	2,3-ジビトロキシナフタレン			5.9	
楯	2-ヒト゚ロキシナフトエ酸				6.9
<u>ا</u> ر	ホウ酸		1.3	1.1	1.1
1	パーコル硬度	35	44	41	42
	曲げ強度(常温)(MPa)	97	99	98	95
性	曲げ強度(120°C) (MPa)	67	53	55	52

【0025】表1から、実施例1~5に示した本発明の 熱硬化性樹脂組成物はバーコル硬度を比較すると、比較 例1の従来の熱硬化性樹脂組成物と比較して短時間で優 れた表面硬度。つまり速硬化性を有することはもちろ ん。実施例1~5と系内に同モル数の酸成分を含有する。 ように配合した比較例2~4と比較しても優れた硬化性。 を有することがわかる。これは、従来のように酸成分を 単独で添加する方法より一般式 [1]で示されるような 30 利用すれば成形時における硬化時間の短縮が可能であ オニウムボレートとして添加する方法が有効であること を示している。

[ib1]

$$[XH]^{\dagger} \begin{bmatrix} Z_1 & Y_1 & Y_3 & Y_4 & Y_4 \end{bmatrix}$$
 (1)

また。酸成分を添加した比較例2~4の120℃におけ る曲げ強度は比較例1と比べ低下しているが、オニウム ボレートを添加した実施例1~5は同等である。 [0026]

【発明の効果】上記の実施例からも明らかなように、本 発明によって得られる熱硬化性樹脂組成物は硬化性の向 上に極めて優れており、本発明の熱硬化性樹脂組成物を り、生産ラインのハイサイクル化がを達成できる。